

### CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS

**Publication date:** 2000-09-19

**Inventor:** INOUE TOKUJI; NAKAJIMA TETSUJI

**Applicant:** UBE INDUSTRIES

**Classification:**

**- International:** C08L9/00; C08F2/06; C08F2/44; C08F4/52; C08F36/06;  
C08L9/00; C08F2/04; C08F2/44; C08F4/00; C08F36/00;  
(IPC1-7): C08L9/00; C08F2/06; C08F2/44; C08F4/52;  
C08F36/06

**- European:**

**Application number:** JP19990057424 19990304

**Priority number(s):** JP19990057424 19990304

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a polybutadiene rubber useful for base tread, sidewall, etc., of a tire by including a specific boiling n-hexane-insoluble component and a boiling n-hexane-soluble component at a specific ratio. **SOLUTION:** The objective rubber contains (A) 10-25 wt.% component insoluble in boiling n-hexane and composed mainly of 1,2-polybutadiene having a reduced viscosity of 0.5-4 and (B) 90-75 wt.% component soluble in boiling n-hexane and composed mainly of a high-cis polybutadiene satisfying the formula  $t\text{-cp} > 4\text{ML}$  ( $t\text{-cp}$  is viscosity of toluene solution; ML is Mooney viscosity at 100 deg.C). The rubber can be produced by polymerizing butadiene using a catalyst obtained by aging a compound of a group III metal of the periodic table, an alkylaluminum hydride compound and butadiene, etc., and further polymerizing butadiene in the presence of the obtained polymer solution and a syndiotactic 1,2-polymerization catalyst.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-256507

(P2000-256507A)

(43)公開日 平成12年9月19日(2000.9.19)

| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I          | テームト*(参考)   |
|--------------------------|-------|--------------|-------------|
| C 0 8 L                  | 9/00  | C 0 8 L 9/00 | 4 J 0 0 2   |
| C 0 8 F                  | 2/06  | C 0 8 F 2/06 | 4 J 0 1 1   |
|                          | 2/44  | 2/44         | C 4 J 0 1 5 |
|                          | 4/52  | 4/52         | 4 J 1 0 0   |
|                          | 36/06 | 36/06        |             |

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平11-57424

(22)出願日 平成11年3月4日(1999.3.4)

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72)発明者 井上 篤司

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
産株式会社千葉石油化学工場内

(72)発明者 中島 哲司

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
産株式会社千葉石油化学工場内

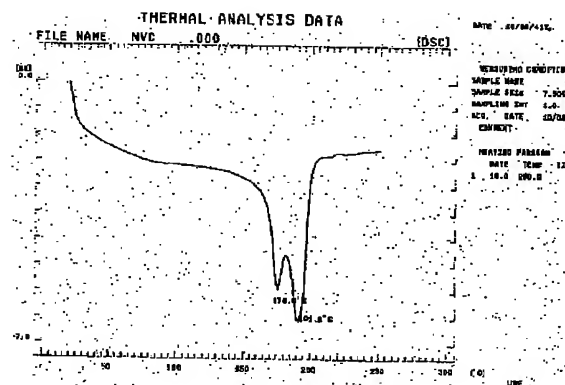
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリブタジエンゴム及びその製造方法。

(57)【要約】

【課題】 ヘキサン可溶部が  $t - c p > 4 \text{ ML}$  なるを有するポリブタジエンゴム複合体、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 (A) 特定の1, 2-ポリブタジエン成分10~25重量%、及び、(B) 特定のハイシスポリブタジエン成分90~75重量%からなるポリブタジエンゴム、並びに、(a) 周期律表3族金属の化合物、(b) アルキルアルミニウムハイドライド、(c) ブタジエン、及び(d) アルキルアルミニウムクロライドを熟成して得られる触媒を用いて、ブタジエンを重合させ、得られた重合溶液の存在下で、シンジオタクチック-1, 2-重合触媒の存在下、更にブタジエンを重合する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 還元粘度 0.5～4 の 1, 2-ポリブタジエンを主成分とする沸騰 n-ヘキサン不溶分・  
・ 10～25 重量%、及び、(B) トルエン溶液粘度  
(t-c p) と 100℃におけるムーニー粘度 (ML)  
とが、t-c p > 4 ML なる関係を満足するハイスBR  
ポリブタジエンを主成分とする沸騰 n-ヘキサン可溶分・  
・ 90～75 重量%からなるポリブタジエンゴム。

【請求項 2】 当該 (A) 成分が、更に差動熱量計 (DSC) の吸熱曲線が 170～210℃の範囲にダブルピークを有していることを特徴とする請求項 1 に記載のポリブタジエンゴム。

【請求項 3】 (a) 周期律表 3 族金属の化合物、  
(b) アルキルアルミニウムハイドライド化合物、  
(c) ブタジエン、及び (d) アルキルアルミニウムクロライドを熟成して得られる触媒を用いて、ブタジエンを重合させ、得られた重合溶液の存在下で、シンジオタクチック-1, 2-重合触媒の存在下、更にブタジエンを重合することを特徴とする請求項 1～2 に記載のポリブタジエンゴムの製造方法。

【請求項 4】 当該重合を非芳香族系溶媒で行うことを特徴とする請求項 3 に記載のポリブタジエンゴムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の n-ヘキサン不溶分と特定の n-ヘキサン可溶分からなるポリブタジエンゴム、周期律表 3 族金属の化合物からなる重合触媒を用いたポリブタジエンゴム、及び当該重合を非芳香族系溶媒下で行う製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ポリブタジエンは、重合触媒によって種々のマイクロ構造を有するポリマーが得られることが知られている。コバルト化合物、あるいはニッケル化合物と有機アルミニウム化合物を用いたポリブタジエンは、一般にそのマイクロ構造の特徴から (シス分 95%以上) ハイスBRと呼ばれ、その特徴を生かし、主としてタイヤ用の材料として工業的に生産され、使用されている。また、これらのハイスBRのもつ特徴を生かし、より高機能な特徴を持ったBRとして、ハイスBR中に 1-2 シンジオタクチックポリブタジエン (以下SPBと略) を分散させた複合体ゴム (VCR) が知られている。

【0003】特公昭 49-17666 号公報には、コバルト触媒を用いた SPB 含有のハイスBR複合体の製造法が開示されている。また、特公昭 63-1324 号公報には、ニッケル触媒を用いた SPB 含有のハイスBR複合体の製造法が開示されている。

【0004】また、特公平 2-62123 号、特公平 4-48815 号公報などにも、同様なBR組成物及びそ

の製造方法が開示されている。

【0005】また、特開平 3-45609 号公報には、複合体のハイスBRが、t-c p > 3 ML-30 なる特性を有するブタジエンゴムであり、反発弾性が改良されることが開示されている。しかし、具体的に記載されているのは、t-c p / 3 ML が、2～3 程度のものである。また、ハイスBRの重合触媒として、ランタン系希土類元素系の触媒 (例、トリエチルアルミニウム・有機酸ネオジウム・ルイス酸系等) との記載があるが、具体的な触媒は記載されていない。

【0006】特開平 5-194658 号公報には、複合体のハイスBRが、3 ML-30 < t-c p < 3 ML + 30 なる特性を有するブタジエンゴムであり、ポリブタジエンの長所を保持しつつ各種特性のバランスが優れていることが開示されている。しかし、上記公報の実施例のゴムの t-c p は、高々、100～200 程度であり、t-c p / ML は、2～4 である。

【0007】高シスポリブタジエンの分岐度の指標としてトルエン溶液粘度 (t-c p) とムーニー粘度 (ML) の比 (t-c p / ML) がある。t-c p は濃厚溶液中での分子の絡み合いの程度を示すのであって、同程度の分子量分布の高シスポリブタジエンにあっては、分子量が同一であれば (すなわち、ML が同一であれば) 分岐度の指標となるものである (t-c p が大きい程、分岐度は小さい)。また、t-c p / ML は ML の異なる高シスポリブタジエンの分岐度を比較する場合に指標として用いられる (t-c p / ML が大きい程、分岐度は小さい)。

【0008】複合体がタイヤの各種部材やその他の用途においては、従来のものでは得られない特性が求められることがあり、より高い t-c p、あるいは、より高い t-c p / ML が求められることがある。

【0009】また、上記の複合体のヘキサン不溶部は 200℃付近に差動熱量計 (DSC) の吸熱ピークを有していることが記載されている。

【0010】また、上記の複合体を製造する重合反応として、脂肪族炭化水素溶媒などの非芳香族溶媒を用いることが望まれている。

【0011】高シス-1, 4 構造のポリブタジエンを得る方法として、上記の触媒系に加えて、周期律表 3 族の金属化合物を用いた重合触媒が知られている。

【0012】例えば、周期律表 3 族の金属化合物を用いた重合触媒としては、特公昭 47-14729 号公報には、①セリウムオクタノエート等の周期律表 3 族金属の化合物と②ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のアルキルアルミニウムハイドライドやトリアルキルアルミニウムと③エチルアルミニウムジクロライド等のアルキルアルミニウムハライドからなる触媒系が示されており、特に触媒をブタジエンの存在下で熟成することにより触媒活性が増加することが示されている。

【0014】

【0015】

【0016】また、本発明は、更に差動熱量計（DSC）の吸熱曲線が170～210℃の範囲にダブルピークを有していることを上記のポリブタジエンゴムに関する。

【0018】また、本発明は、重合を非芳香族系溶媒で行うことを特徴とする上記のポリブタジエンゴムの製造方法に関する。

【0020】沸騰n-ヘキサン不溶分は、シンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエン、及び/又はシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンを主要構造とするポリブタジエンを主成分とするものである。一方、沸騰

【0021】沸騰n-ヘキサン不溶分の割合は、10～25重量%であることが必要である。沸騰n-ヘキサン不溶分の割合が10重量%より少ないと、ポリブタジエンゴムの硬度、弾性率、及び破壊強度が低下するという問題が生じる。一方、25重量%より多い場合はポリブタジエンゴムの配合物MLが高くなりすぎ、加工性に難が生じる。ここで「配合物」とは、ポリブタジエンゴム或いはこのポリブタジエンゴムに他のジエン系ゴムを配合したゴム組成物にカーボンブラックやプロセスオイル、加硫剤等を配合したものをいう。

【0023】沸騰n-ヘキサン可溶分は、重量平均分子量が、好ましくは30万～100万の範囲である。又、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比Mw/Mnは2～5であることが好ましい。重量平均分子量が上記範囲より小さい場合は、得られるポリブタジエンゴムの耐久性が悪化するという問題が生じる。一方、重量平均分子量が上記範囲より大きい場合は、配合物のムーニー粘度が高くなり過ぎ、加工が困難になるという問題が起こる。又、配合ゴムの流動性も悪化する。

【0025】また、上記のヘキサン不溶（Ａ）成分は、好ましくは、更に１７０～２１０℃の範囲にＤＳＣの吸熱曲線がダブルピークを有している。一般に、自動車タイヤなどの加硫は、１７５℃付近で行ない、ヘキサン不溶（Ａ）成分が従来の２００℃付近の融点とともに、１

75℃付近に別の吸熱ピークを有していることにより、他のゴムとの共加硫が起りやすく、タイヤ強度の低下が少ない効果がある。

【0026】以下、本発明のポリブタジエンゴムの製造法について説明する。製造法には、例えば二段重合法がある。

【0027】二段重合法とは、1, 3-ブタジエンを最初にシス-1, 4-重合して高シス-1, 4-ポリブタジエンとし、次いで重合系にシンジオタクチック-1, 2重合触媒を投入して残余の1, 3-ブタジエンを1, 2重合させるというものである。1, 4-重合触媒としては、(a) 周期律表3族金属の化合物、(b) アルキルアルミニウムハイドライド化合物、(c) ブタジエン、及び(d) アルキルアルミニウムクロライドを熟成して得られる触媒が好ましい。

【0028】上記の触媒系の(a)成分である周期律表3族金属の化合物を構成する金属は、周期律表3族に属する原子であり、ランタン系元素、アクチニウム系元素などが挙げられる。好ましくは、希土類元素が挙げられる。具体的には、ネオジウム、プラセオジウム、セリウム、ランタン、ガドリニウム又はこれらの混合物である。特に、好ましくは、ネオジウムが挙げられる。

【0029】周期律表3族金属の化合物としては、周期律表3族金属のカルボン酸塩、アルコキサイド、 $\beta$ -ジケトン錯体、リン酸塩また亜リン酸塩などであり、中でもカルボン酸塩、リン酸塩が好ましく、特にカルボン酸塩が好ましい。

【0030】周期律表3族金属のカルボン酸塩は、一般式( $\text{RCO}_2$ )、M(式中、Mは周期律表3族金属であり、Rは炭素数1~20の炭化水素基である。)で表される化合物である。

【0031】Rは、飽和又は不飽和のアルキル基であり、かつ直鎖状、分岐状又は環状であり、カルボキシル基 $\text{CO}_2$ は1級、2級又は3級の炭素原子に結合している。具体的には、オクタン酸、2-エチルヘキサノ酸、オレイン酸、ステアリン酸、安息香酸、ナフテン酸及びパーサチック酸(シエル化学の商品名であって、カルボキシル基が3級炭素原子に結合しているカルボン酸である)などの塩が挙げられる。中でも、2-エチルヘキサノ酸及びパーサチック酸が好ましい。

【0032】周期律表3族金属のアルコキサイドは、一般式( $\text{RO}$ )、M(式中、MおよびRは前記と同じである。)で表される化合物である。ROで表されるアルコキシ基の例として、2-エチルヘキシルアルコキシ、オレイルアルコキシ、ステアリルアルコキシ、フェノキシ及びベンジルアルコキシ基が挙げられる。なかでも、2-エチルヘキシルアルコキシ及びベンジルアルコキシ基が好ましい。

【0033】周期律表3族金属の $\beta$ -ジケトン錯体としては、周期律表3族金属のアセチルアセトン、ベンゾイ

ルアセトン、プロピオニトリルアセトン、パレリルアセトン及びエチルアセチルアセトン錯体などが挙げられる。なかでもアセチルアセトン及びエチルアセチルアセトン錯体が好ましい。

【0034】周期律表3族金属のリン酸塩又は亜リン酸塩としては、周期律表3族金属のリン酸ビス(2-エチルヘキシル)、リン酸ビス(1-メチルヘプチル)、リン酸ビス(p-ノニルフェニル)、リン酸ビス(ポリエチレングリコール-p-ノニルフェニル)、リン酸(1-メチルヘプチル)(2-エチルヘキシル)、リン酸(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-ノニルフェニル、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸、ビス(1-メチルヘプチル)ホスフィン酸、ビス(p-ノニルフェニル)ホスフィン酸、(1-メチルヘプチル)(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸、(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)ホスフィン酸などの塩が挙げられる。中でも、リン酸ビス(2-エチルヘキシル)、リン酸ビス(1-メチルヘプチル)、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸などの塩が好ましい。

【0035】以上の例示した中でも、特に好ましいのはネオジウムのリン酸塩又はネオジウムのカルボン酸塩であり、さらにネオジウムの2-エチルヘキサン塩及びネオジウムのパーサチック酸塩などのカルボン酸塩が最も好ましい。

【0036】また、上記触媒系の(b)アルキルアルミニウムハイドライド化合物としては、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジ-n-ブチルエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジフェニルアルミニウムハイドライドなどが挙げられる。

【0037】また、上記触媒系の(d)アルキルアルミニウムクロライドとしては、ジアルキルアルミニウムクロライド、ジアルキルアルミニウムブロマイドなどのジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムセスキクロライド、アルキルアルミニウムセスキブロマイドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、アルキルアルミニウムジクロライド、アルキルアルミニウムジブロマイド等のアルキルアルミニウムジハライド等が挙げられる。具体的化合物としては、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノブロマイド、ジブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、ジシクロヘキシルアルミニウムモノクロライド、ジフェニルアルミニウムモノクロライド等が挙げられる。

【0038】上記の触媒の各成分は、割合としては、以

下のものが好ましい。

(b) : (a) = 1 : 1 ~ 100 : 1 (モル比)

(c) : (a) = 0.5 : 1 ~ 200 : 1 (モル比)

(d) : (a) = 1 : 1 ~ 10 : 1 (モル比)

【0039】また、上記の触媒系は熟成して用いることが好ましい。熟成時間は1分~150分が好ましい。熟成温度は-10℃~30℃が好ましい。

【0040】重合溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、環状脂肪族炭化水素などの非芳香族系溶媒が好ましい。

【0041】シンジオタクチック-1, 2-重合触媒には、公知のものを使用することができる。例えば、可溶性コバルト-有機アルミニウム化合物-二硫化炭素系触媒(特公昭47-19892号)や、この触媒系に更にアクリロニトリルを加えたもの(特公昭47-19893号)を挙げることができる。

【0042】その中でも、(e) 二硫化炭素、(f) 有機アルミニウム化合物、及び (g) コバルト化合物から得られる触媒が好ましい。

(f) 有機アルミニウム化合物としては、トリアルキルアルミニウムやジアルキルアルミニウムクロライド、ジアルキルアルミニウムブロマイド、アルキルアルミニウムセスキクロライド、アルキルアルミニウムセスキブロマイド等である。その中でも、トリアルキルアルミニウムが好ましく、具体例として、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどが挙げられる。

【0043】(g) コバルト化合物としては、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、オクチル酸コバルト、ナフテン酸コバルト、酢酸コバルト、マロン酸コバルト等のコバルト塩や、コバルトのビスアセチルアセトネートやトリスアセチルアセトネート、アセト酢酸エチルエステルコバルト、ハロゲン化コバルトのトリアルキルフォスフィン錯体やトリアルキルフォスフィン錯体、もしくはピリジン錯体やピコリン錯体等の有機塩基錯体、もしくはエチルアルコール錯体等が挙げられる。

【0044】また、上記の触媒に加えて、アルコール、アルデヒド、ケトン、エステル、ニトリル、スルホキシド、アミド、燐酸エステル等を添加して、融点の低いシンジオタクチック-1, 2-ポリブタジエンを得ることができる。

【0045】重合溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素、環状脂肪族炭化水素などの非芳香族系溶媒が好ましい。重合溶媒等も公知の方法に従って適宜設定できる。

【0046】本発明のポリブタジエンゴムは、このほかブレンド法によっても製造できる。ブレンド法とは、予め高シス1, 4-ポリブタジエンとシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンを別々に重合しておき、各々の

重合溶液をブレンドするというものである。このほか、高シス1, 4-ポリブタジエンの重合溶液に固体状のシンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンをブレンドする等の方法も可能である。

【0047】本発明のポリブタジエンゴムは、高シスポリブタジエンゴムや低シスポリブタジエンゴムやスチレン-ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブチルゴム、及び天然ゴムからなる群から選ばれた少なくとも1種類のゴムを配合した組成物としてタイヤのベーストレッドやサイドウォール、或いはビードフィラーに好ましく用い得る。但しこの組成物は本発明のポリブタジエンゴムを20重量%以上含有することが望ましい。

【0048】

【実施例】以下の実施例および比較例において、ブタジエンゴムについて以下の各項目の測定は、次のようにして行った。

【0049】n-ヘキサン不溶分の還元粘度：ポリブタジエンゴム25gを沸騰n-ヘキサン1000ml中で還流し、沸騰n-ヘキサン不溶分と可溶分とに分離した。得られた沸騰n-ヘキサン不溶分0.2gをテトラリン100mlに溶解し、130℃の温度にてウペローデ粘度計にて測定した。DSCによる吸熱曲線は、を用いて測定した。

【0050】n-ヘキサン可溶分の重量平均分子量の測定：ポリブタジエンゴム25gを沸騰n-ヘキサン1000ml中で還流し、沸騰n-ヘキサン不溶分を濾別し、n-ヘキサン溶液を回収した。得られたn-ヘキサン溶液からn-ヘキサンを除去し、n-ヘキサン可溶分を回収した。回収されたn-ヘキサン可溶分をテトラヒドロフランに溶解し、GPCを用い、ポリスチレン換算分子量からMwを算出した。測定条件は以下の通り。装置：HLC-802A型(東洋曹達株式会社製) カラム：GMH6000、2本並列 溶離液：テトラヒドロフラン 溶離液流量：1.0ml/分 測定温度：カラム槽・・・40℃ 検出器・・・40℃ サンプル濃度：0.025g/100ml サンプル注入量：0.5ml

【0051】n-ヘキサン可溶分のマイクロ構造：上記の方法で得られた沸騰n-ヘキサン可溶分について、赤外線吸収スペクトル法(モレロ法)によってシス-1, 4構造の割合を定量した。

【0052】n-ヘキサン可溶分のトルエン溶液粘度(T-cp)：上記の方法で得られた沸騰n-ヘキサン可溶分を5重量%になるようにトルエンに溶解して、キャノンフェンスケ粘度計を25℃で測定した。

【0053】n-ヘキサン可溶分及び配合物のムーニー粘度JIS-K-6300に規定されている測定方法に従って測定した。

【0054】(実施例1)

(触媒の熟成) ジイソブチルアルミニウムハイドライド3.13mmol(n-ヘキサン溶液2ml)、ブタジ

エン 3.57 mmol (シクロヘキサン溶液) 及び NdV<sub>3</sub> (ネオジウムバーサテート) 0.13 mmol (シクロヘキサン溶液) を混合し、20℃で10分間熟成した。さらに、ジエチルアルミニウムクロライド 0.36 mmol (n-ヘキサン溶液) を添加し、20分間熟成した。

(ハイス重合) 内部を窒素ガスで置換した容量2リットルのオートクレーブに、1,3-ブタジエン 28.8 wt% 及びシクロヘキサン 71.2 wt% からなる F B 溶液を仕込んだ。上記の触媒熟成液全量を添加し、60℃で60分間重合した。

(VCR 製造) 上記のシス重合溶液に、二硫化炭素 15 mg/L、トリエチルアルミニウム 0.4 mg/L、及びコバルトオクトエート 30 mg/L を加えて、60℃、30分間攪拌を行い、残余の 1,3-ブタジエンをシンジオタクチック 1,2 重合した。重合反応を停止した後、重合溶液を常法に従って処理し、ポリブタジエンゴムを回収した。得られたポリブタジエンゴムは、収量が 115 g であり、ムーニー粘度が 52 (ML1+4、100℃) であった。

【0055】沸騰 n-ヘキサン不溶分の含有率が 12 重量%、沸騰 n-ヘキサン可溶分の含有率は 88 重量% であった。沸騰 n-ヘキサン不溶分は還元粘度が 1.2 であり、DSC による吸熱曲線に 176℃ と 191.6℃ のダブルピークを有していた (図 1 参照)。沸騰 n-ヘキサン可溶分はムーニー粘度が 35 (ML1+4、100℃)、トルエン溶液粘度が 80、重量平均分子量が 40 万であり、シス-1,4 構造の割合は 98% であった。

【0056】(比較例 1~2) (実施例 1~3) (触媒熟成時間の影響)  
第一段のハイス重合を、表 1 に示した条件で行った以外は、実施例を同様に行った。ハイス重合部分の結果 \*

\* を表 1 及び表 2 に示した。

【0057】(実施例 5~8) (触媒熟成時間の影響)  
第一段のハイス重合を、表 3 に示した条件で行った以外は、実施例を同様に行った。ハイス重合部分の結果を表 3 及び表 4 に示した。

【0058】(実施例 9~10) (ハイス重合時間の影響)  
第一段のハイス重合を、表 5 に示した条件で行った以外は、実施例を同様に行った。ハイス重合部分の結果を表 5 及び表 6 に示した。

【0059】(実施例 11~13) (ハイス重合温度の影響)  
第一段のハイス重合を、表 7 に示した条件で行った以外は、実施例を同様に行った。ハイス重合部分の結果を表 7 及び表 8 に示した。

【0060】(実施例 14~17) (ハイス重合の (b) / (a) のモル比の影響)  
第一段のハイス重合を、表 9 に示した条件で行った以外は、実施例を同様に行った。ハイス重合部分の結果を表 9 及び表 10 に示した。

【0061】(実施例 18~20) (ハイス重合の (d) / (a) のモル比の影響)  
第一段のハイス重合を、表 11 に示した条件で行った以外は、実施例を同様に行った。ハイス重合部分の結果を表 11 及び表 12 に示した。

【0062】(実施例 21~23) (ハイス重合の (a) 成分の種類の影響)  
第一段のハイス重合を、表 13 に示した条件で行った以外は、実施例を同様に行った。ハイス重合部分の結果を表 13 及び表 14 に示した。

【0063】

【表 1】

|       | Aging Time | Activity         | Conversion | Micro Structure |          |         |
|-------|------------|------------------|------------|-----------------|----------|---------|
|       | min        | (g-PB/mmol-Nd.h) | (%)        | cis(%)          | trans(%) | viny(%) |
| 比較例 1 | 0          | 100              | 8.9        | 95.4            | 2.9      | 1.7     |
| 比較例 2 | 5          | 150              | 13.3       | 96.3            | 2.1      | 1.6     |
| 実施例 2 | 30         | 792              | 70.4       | 97.4            | 2.0      | 0.6     |
| 実施例 3 | 60         | 783              | 69.6       | 97.8            | 1.3      | 0.9     |
| 実施例 4 | 120        | 783              | 69.6       | 98.2            | 1.1      | 0.7     |

重合条件: シクロヘキサン=615g, ブタジエン=135g, ジイソブチルアルミニウムハイドライド→ブタジエン→NdV<sub>3</sub>→ジエチルアルミニウムクロライド→室温での熟成時間  
ジイソブチルアルミニウムハイドライド (DIBALH)=2.4 mmol,  
ブタジエン (BD)=3.75 mmol,  
NdV<sub>3</sub>=0.12 mmol, ジエチルアルミニウムクロライド (DEAC)=0.36 mmol,  
重合温度=60℃, 重合時間=1時間,

【0064】

【表 2】

|      | 11         | 12                   |                      |           |           |              |
|------|------------|----------------------|----------------------|-----------|-----------|--------------|
|      | $ML_{1+4}$ | $M_n \times 10^{-4}$ | $M_w \times 10^{-4}$ | $M_w/M_n$ | $T_{-cp}$ | $T_{-cp}/ML$ |
| 比較例1 | —          | 3.9                  | 118.6                | 30.8      | —         | —            |
| 比較例2 | —          | 8.9                  | 137.1                | 15.5      | —         | —            |
| 実施例2 | 43         | 9.1                  | 92.4                 | 10.1      | 1,163     | 27.0         |
| 実施例3 | 44         | 18.9                 | 157.0                | 8.3       | 1,293     | 29.4         |
| 実施例4 | 43         | 17.1                 | 135.1                | 7.9       | 1,149     | 26.7         |

【0065】

\* \* 【表3】

|      | Aging Time | Activity         | Conversion | Micro Structure |          |          |
|------|------------|------------------|------------|-----------------|----------|----------|
|      | min        | (g-PB/mmol-Nd.h) | (%)        | cis(%)          | trans(%) | vinyl(%) |
| 実施例5 | 1          | 792              | 70.4       | 97.4            | 2.0      | 0.6      |
| 実施例6 | 2          | 758              | 67.4       | 97.4            | 1.4      | 1.2      |
| 実施例7 | 5          | 775              | 68.9       | 97.5            | 1.5      | 1.0      |
| 実施例8 | 10         | 783              | 69.6       | 97.4            | 1.7      | 0.9      |

重合条件:シクロヘキサン=615g, ブタジエン=135g, DIBALH=2.4mmol,

BD=3.75mmol, NdV<sub>3</sub>=0.12mmol, DEAC=0.36mmol,DIBALH→BD→NdV<sub>3</sub>→室温での熟成時間→DEAC(全部で30分間熟成)

重合温度=60°C, 重合時間=1時間,

【0066】

※ ※ 【表4】

|      | $ML_{1+4}$ | $M_n \times 10^{-4}$ | $M_w \times 10^{-4}$ | $M_w/M_n$ | $T_{-cp}$ | $T_{-cp}/ML$ |
|------|------------|----------------------|----------------------|-----------|-----------|--------------|
| 実施例5 | 43         | 9.1                  | 92.4                 | 10.1      | 1,163     | 27           |
| 実施例6 | 44         | 18.5                 | 158.9                | 8.6       | 1,200     | 27.3         |
| 実施例7 | 32         | 17.5                 | 87.4                 | 5.0       | 294       | 9.2          |
| 実施例8 | 31         | 19.9                 | 74.8                 | 3.8       | 161       | 5.2          |

【0067】

★ ★ 【表5】

|       | Polymerization | Activity         | Conversion | Micro Structure |          |          |
|-------|----------------|------------------|------------|-----------------|----------|----------|
|       | Time(min)      | (g-PB/mmol-Nd.h) | (%)        | cis(%)          | trans(%) | vinyl(%) |
| 実施例9  | 30             | 1,100            | 48.9       | 97.6            | 1.5      | 0.9      |
| 実施例10 | 60             | 775              | 68.9       | 97.5            | 1.5      | 1.0      |
| 実施例11 | 120            | 492              | 87.4       | 97.8            | 1.3      | 0.9      |

重合条件:シクロヘキサン=615g, BD=135g, DIBALH→BD→NdV<sub>3</sub>(室温で5分熟成)DEAC(25分熟成), DIBALH=2.4mmol, BD=3.75mmol, NdV<sub>3</sub>=0.12mmol,

DEAC=0.36mmol, 重合温度=60°C, 重合時間=変動

【0068】

☆40☆ 【表6】

|       | $ML_{1+4}$ | $M_n \times 10^{-4}$ | $M_w \times 10^{-4}$ | $M_w/M_n$ | $T_{-cp}$ | $T_{-cp}/ML$ |
|-------|------------|----------------------|----------------------|-----------|-----------|--------------|
| 実施例9  | 19         | 15.2                 | 69.9                 | 4.61      | 188       | 9.9          |
| 実施例10 | 32         | 17.5                 | 87.4                 | 4.99      | 294       | 9.2          |
| 実施例11 | 49         | 24.3                 | 96.0                 | 3.96      | 410       | 8.4          |

【0069】

【表7】



13

14

|       | Polymerization | Activity         | Conversion | Micro Structure |          |          |
|-------|----------------|------------------|------------|-----------------|----------|----------|
|       | Temp(°C)       | (g-PB/mmol-Nd.h) | (%)        | cis(%)          | trans(%) | vinyl(%) |
| 実施例11 | 40             | 592              | 52.6       | 97.3            | 1.7      | 1.0      |
| 実施例12 | 60             | 792              | 70.4       | 97.4            | 2.0      | 0.6      |
| 実施例13 | 80             | 592              | 52.6       | 97.0            | 2.1      | 0.9      |

重合条件: シクロヘキサン=615g, BD=135g,

DIBALH→BD→NdV3→DEAC(室温で30分熟成)

DIBALH=2.4mmol, BD=3.75mmol, NdV<sub>3</sub>=0.12mmol,

DEAC=0.36mmol,

Nd:DIBALH:Cl=1:20:3

重合温度=変動, 重合時間=1時間,

【0070】

\* \* 【表8】

|       | ML <sub>1+4</sub> | Mn × 10 <sup>-4</sup> | Mw × 10 <sup>-4</sup> | Mw/Mn | T <sub>cp</sub> | T <sub>cp</sub> /ML |
|-------|-------------------|-----------------------|-----------------------|-------|-----------------|---------------------|
| 実施例11 | 37                | 11.2                  | 111.6                 | 9.9   | 1,255           | 33.9                |
| 実施例12 | 43                | 9.1                   | 92.4                  | 10.1  | 1,163           | 27.0                |
| 実施例13 | 46                | 11.5                  | 119.6                 | 10.4  | 751             | 16.3                |

【0071】

\* \* 【表9】

|       | DIBALH/Nd   | Activity         | Conversion | Micro Structure |          |          |
|-------|-------------|------------------|------------|-----------------|----------|----------|
|       | Molar Ratio | (g-PB/mmol-Nd.h) | (%)        | cis(%)          | trans(%) | vinyl(%) |
| 実施例14 | 20          | 783              | 69.6       | 97.8            | 1.3      | 0.9      |
| 実施例15 | 30          | 875              | 77.8       | 97.5            | 1.7      | 0.7      |
| 実施例16 | 40          | 958              | 85.2       | 97.2            | 2.1      | 0.7      |
| 実施例17 | 60          | 892              | 79.3       | 96.7            | 2.3      | 1.0      |

重合条件: シクロヘキサン=615g, BD=135g,

DIBALH→BD→NdV3→DEAC(室温で30分熟成)

NdV<sub>3</sub>=0.12mmol, Nd:Cl=1:3, BD=3.75mmol, DEAC=0.36mmol,

DIBALH=変動, 重合温度=60°C, 重合時間=1時間,

【0072】

\* \* 【表10】

|       | ML <sub>1+4</sub> | Mn × 10 <sup>-4</sup> | Mw × 10 <sup>-4</sup> | Mw/Mn | T <sub>cp</sub> | T <sub>cp</sub> /ML |
|-------|-------------------|-----------------------|-----------------------|-------|-----------------|---------------------|
| 実施例14 | 44                | 18.9                  | 157.0                 | 8.3   | 1,296           | 29.5                |
| 実施例15 | 28                | 13.5                  | 227.5                 | 16.9  | 589             | 21.0                |
| 実施例16 | 15                | 13.4                  | 95.8                  | 7.2   | 209             | 13.9                |
| 実施例17 | —                 | 7.6                   | 76.0                  | 10.0  | —               | —                   |

【0073】

【表11】

|       | Cl/Nd       | Activity         | Conversion | Micro Structure |          |          |
|-------|-------------|------------------|------------|-----------------|----------|----------|
|       | Molar Ratio | (g-PB/mmol-Nd.h) | (%)        | cis(%)          | trans(%) | vinyl(%) |
| 比較例3  | 1           | 192              | 17.0       | 95.3            | 3.3      | 1.4      |
| 実施例18 | 3           | 783              | 69.6       | 97.8            | 1.3      | 0.9      |
| 実施例19 | 4           | 675              | 60.0       | 97.7            | 1.4      | 0.9      |
| 実施例20 | 5           | 250              | 22.2       | 95.1            | 2.7      | 2.2      |

重合条件: シクロヘキサン=615g, BD=135g,

DIBALH→BD→NdV<sub>3</sub>→DEAC→室温で30分熟成

NdV<sub>3</sub>=0.12mmol, Nd:DIBALH=1:20, DIBALH=2.4mmol,

BD=3.75mmol, DEAC=変動,

重合温度=60℃, 重合時間=1時間,

【0074】

\* \* 【表12】

|       | ML <sub>1+4</sub> | Mn × 10 <sup>-4</sup> | Mw × 10 <sup>-4</sup> | Mw/Mn | T <sub>cp</sub> | T <sub>cp</sub> /ML |
|-------|-------------------|-----------------------|-----------------------|-------|-----------------|---------------------|
| 比較例3  | —                 | 7.1                   | 43.4                  | 6.1   | —               | —                   |
| 実施例18 | 44                | 18.9                  | 157.0                 | 8.3   | 1,296           | 29.5                |
| 実施例19 | 43                | 15.8                  | 166.0                 | 10.5  | 1,476           | 34.3                |
| 実施例20 | 20                | 6.4                   | 148.9                 | 23.4  | 1,327           | 66.4                |

【0075】

※ ※ 【表13】

|       | Nd Catalyst          | Activity         | Conversion | Micro Structure |          |          |
|-------|----------------------|------------------|------------|-----------------|----------|----------|
|       |                      | (g-PB/mmol-Nd.h) | (%)        | cis(%)          | trans(%) | vinyl(%) |
| 実施例21 | NdV <sub>3</sub>     | 1,833            | 64.0       | 97.1            | 1.8      | 1.1      |
| 実施例22 | Nd(Oct) <sub>3</sub> | 850              | 22.7       | 96.3            | 2.2      | 1.5      |
| 実施例23 | Nd(Nap) <sub>3</sub> | 117              | 4.1        | 94.1            | 3.2      | 2.7      |

【0076】

★ ★ 【表14】

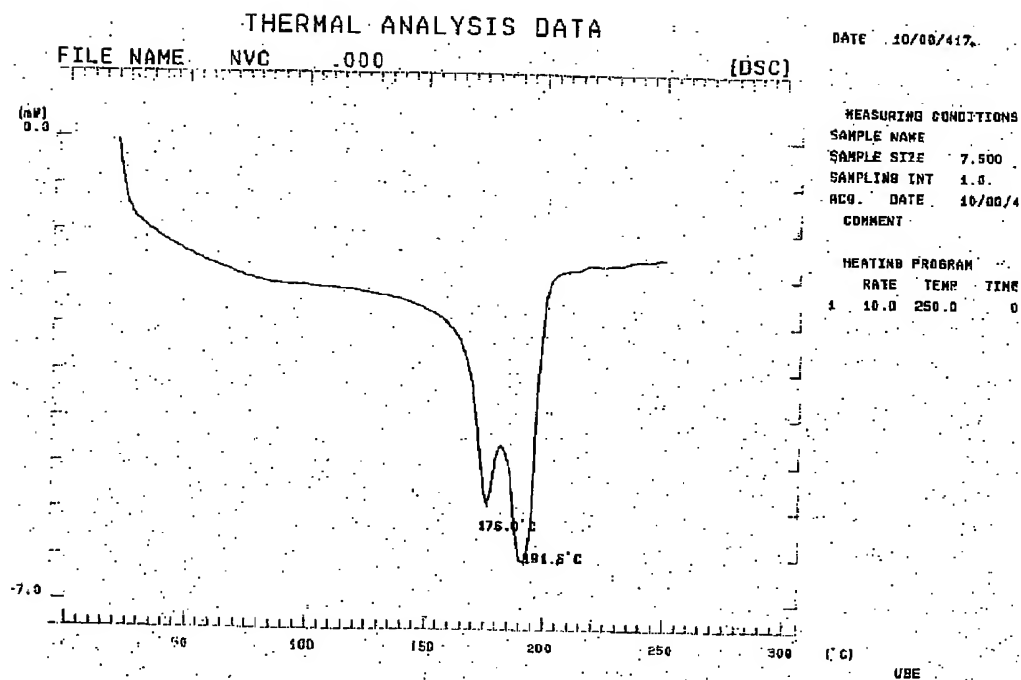
|       | ML <sub>1+4</sub> | Mn × 10 <sup>-4</sup> | Mw × 10 <sup>-4</sup> | Mw/Mn | T <sub>cp</sub> | T <sub>cp</sub> /ML |
|-------|-------------------|-----------------------|-----------------------|-------|-----------------|---------------------|
| 実施例21 | 40                | 22.2                  | 95.1                  | 4.2   | 220             | 5.5                 |
| 実施例22 | 17                | 9.9                   | 68.7                  | 6.9   | 77              | 4.5                 |
| 実施例23 | —                 | 8.3                   | 92.3                  | 11.1  | —               | —                   |

【図面の簡単な説明】

トである。

【図1】本発明の一実施例の(A)成分のDSCチャ-

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC031 AC032 AC042  
 4J011 HA03 HB22 PA04 PA76 PC01  
 4J015 DA05 DA14  
 4J100 AS02P CA01 CA12 CA14  
 DA09 DA24 DA40 FA08 FA30  
 FA34 JA29